

|    | PATENT NO.   | KIND | DATE     | APPLICATION NO. | DATE     |
|----|--|------|----------|-----------------|----------|
| PI | FR 2604625   | A1   | 19880408 | FR 1986-13759   | 19861002 |
|    | FR 2604625   | B1   | 19890901 |                 |          |
| AB | <p>Cosmetics contain dispersions of completely or partially neutralized alginic acid, e.g. in form of its monovalent cation (Na, K, ammonium) salts. Alginic acid is neutralized using weak org. acids, strong bases, or basic amino acids. The formulations addnl. contain divalent metal salts (sulfates, chlorates, or gluconates of Mg, Ca, or Zn). Products of varying viscosity can be obtained by varying the proportions of bivalent cations, preferably between 0.04 and 0.25% by wt., and by varying the proportions of strong bases with regard to basic amino acids if both are present. Suitable amino acids are arginine, citrulline, lysine, ornithine, or histidine; suitable bases are e.g. alkanolamines; strong bases are NaOH, KOH, or NH4OH. In contrast to other powdery, brittle, or hard alginic acid-contg. formulations, the cosmetics described here have the form of creams, gels, or emulsions. A skin hydrating emulsion contained ethoxylated stearic acid 2.50, 50% pyrrolidonecarboxylate 100, glycerol 3.00, allantoin 0.20, preservative 0.40, phenylbenzimidazolesulfonic acid 1.00, Me2NCH2CH2OH 0.55, cetanol 0.50, diethylene glycol monostearate 1.50, glycerol monostearate 3.00, .beta.-sitosterol 1.00, myristyl lactate 2.00, vitamin F acid 0.20, Carthamus oil 3.00, cocoa butter 4.00, Ph Me siloxane 1.00, alginic acid 2.00, 50% aq. L-lysine 1.45, MgSO4.7H2O 9.50, perfume 0.25, and H2O to 100% by wt.</p> |      |          |                 |          |
| ST | alginate cosmetic gel cream emulsion   |      |          |                 |          |
| IT | Salts, uses and miscellaneous  |      |          |                 |          |
|    | RL: USES (Uses)  |      |          |                 |          |
|    | (cosmetic gels contg. alginates and bases and, of divalent metals)   |      |          |                 |          |
| IT | Bases, biological studies  |      |          |                 |          |
|    | RL: BIOL (Biological study)  |      |          |                 |          |
|    | (cosmetic gels contg. alginates and divalent metal salts and)  |      |          |                 |          |
| IT | Amino acids, biological studies  |      |          |                 |          |
|    | RL: BIOL (Biological stud213 CA 1984-469043 19841130   |      |          |                 |          |

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication : **2 604 625**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **86 13759**

⑤① Int Cl<sup>4</sup> : A 61 K 7/48, 7/02.

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** A1

②② Date de dépôt : 2 octobre 1986.

③⑦ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 14 du 8 avril 1988.

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦① Demandeur(s) : S.A. LABORATOIRE DE COSMETOLO-  
GIE BIOMARINE DANIEL JOUVANCE. — FR.

⑦② Inventeur(s) : Hugues Noel ; Henri Pinchon.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Novapat-Cabinet Chereau.

⑤④ Procédé pour la fabrication de compositions cosmétiques à base d'acide alginique et compositions cosmétiques  
obtenues.

⑤⑦ Composition cosmétique comprenant outre des adjuvants  
classiques de l'acide alginique sous forme acide ou en partie  
sous forme d'un sel complexé, tel que l'alginate de sodium, de  
potassium, d'ammonium neutralisé par une solution d'acides  
aminés basiques, de bases organiques faibles, de bases fortes,  
ainsi que des quantités variables de sels de magnésium, de  
calcium ou de zinc sous forme de chlorure, de sulfate ou de  
gluconate.

Les produits obtenus ont de fortes propriétés hydratantes et  
la viscosité peut être ajustée en faisant varier le rapport  
quantité de bases fortes/quantité d'acides aminés basiques.

FR 2 604 625 - A1

D

## 1.

La présente invention a pour objet un procédé pour la préparation de produits cosmétiques hydratants sous forme de gel, crème ou émulsion à base d'acide alginique neutralisé totalement ou en partie par une solution de bases fortes, d'acides aminés basiques et de bases organiques faibles auxquels on ajoute des sels de métaux divalents.

On connaît une utilisation des alginates notamment de sodium, de potassium ou d'ammonium pour gélifier des solutions aqueuses, notamment dans l'industrie alimentaire.

Dans l'industrie pharmaceutique, le brevet U.S. 4,344,968 décrit des supports de principes actifs, solubles dans l'eau, constitués d'un support polymère soluble dans l'eau tel qu'un ester d'acide alginique associé à une substance organique soluble dans l'eau qui peut être un acide aminé.

Ces deux composants sont associés à un glycéride d'acide gras dans des proportions telles que les acides gras constituent 40 à 80% en poids du produit final.

Certains alginates par simple hydratation conduisent à des produits très durs et cassants. C'est le cas par

## 2.

exemple des mélanges pulvérulents d'alginate de calcium et d'alginate de sodium utilisés dans les applications en dentisterie pour réaliser des moulages.

Le but de l'invention est de proposer un procédé de fabrication d'un gel utilisé pour la préparation de compositions cosmétiques caractérisé en ce que l'on neutralise en totalité ou en partie une dispersion d'acide alginique sous forme acide ou en partie sous forme d'un sel complexe tel que l'alginate de sodium, de potassium ou d'ammonium par une solution d'acides aminés basiques, de bases fortes, de bases faibles organiques et que l'on ajoute des sels de métaux divalents (sulfate, chlorate ou gluconate) de magnésium, calcium ou zinc à cette dispersion neutralisée.

Ce procédé est en outre caractérisé par le fait que les différentes viscosités du produit sont obtenues en faisant varier entre 0,02 et 0,5% et de préférence entre 0,04 et 0,25% exprimé en métal la proportion des cations bivalents par rapport à l'acidité du milieu pour un réglage grossier et en faisant varier les proportions des bases fortes par rapport aux proportions des acides aminés basiques pour un réglage fin.

L'invention concerne les compositions cosmétiques réalisées à partir du gel obtenu selon le procédé et qui se caractérisent par une constitution à base d'adjuvants classiques associés au gel obtenu à partir d'une solution d'acides aminés basiques, de bases fortes et de bases faibles organiques et d'acide alginique sous forme acide ou sous forme de sels de cations monovalents associés à des sels de métaux divalents. Ces sels de métaux divalents en quantité variable peuvent être des sels de magnésium, de calcium ou de zinc, tandis que les adjuvants sont des conservateurs, des glycols, des parfums, des extraits biologiques ou des extraits végétaux.

Ces compositions cosmétiques peuvent se présenter sous la forme de gel, d'émulsion ou de crème.

La fabrication de produits cosmétiques selon l'invention consiste à réaliser une solution à base d'eau distillée et de sels d'acide alginique plus particulièrement des alginates de sodium, de potassium, d'ammonium qui sont des sels solubles.

## 3.

On disperse alors l'acide alginique dans cette solution à l'aide d'un agitateur à fort cisaillement, les alginates précédemment solubilisés favorisant le maintien en suspension de l'acide alginique. La concentration en acide alginique est comprise entre 0,5 et 10% calculée en poids.

5 Cette dispersion est neutralisée par une solution de base comprenant au moins un acide aminé basique en quantité équivalente à 40 à 100% de l'acidité théorique de l'acide alginique introduit, au moins un acide organique faible en quantité équivalente à 10 à 100% de l'acidité théorique de l'acide  
10 alginique et plus particulièrement 70%, au moins une base forte en quantité telle que le pH final du gel obtenu soit compris entre 5 et 6,8.

Les acides aminés basiques peuvent être choisis parmi les acides aminés suivants :

- 15 - Arginine  $\text{NH}_2\text{-C(=NH)-NH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$   
 - Citrulline  $\text{NH}_2\text{-CO-NH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$   
 - Lysine  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$   
 - Ornithine  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$   
 20 - Histidine  $\text{NH}\begin{array}{l} \text{CH=C-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH} \\ | \\ \text{CH=N} \end{array}$

Les bases organiques faibles convenant pour la mise en oeuvre de l'invention sont du type alkanolamine par exemple :

- 25 - Mono, di ou triéthanolamine,  
 - Mono, di ou tri isopropanolamine,  
 - NN diméthyléthanolamine,  
 - N méthyl-diéthanolamine,  
 - Aminobutanol,  
 30 - Trihydroxyméthylaminométhane,  
 - Aminométhylpropanol,  
 - Aminométhylpropanediol.

Les bases fortes pour la correction du pH du gel sont bien connues et on retiendra notamment l'hydroxyde de  
35 sodium, l'hydroxyde de potassium ou l'ammoniaque.

Après ajustage du pH la neutralisation est suivie de l'addition d'une solution de sels solubles de métaux diva-

## 4.

lents tels que les sels solubles de magnésium, de calcium ou de zinc ou d'un mélange de ceux-ci dans le but de donner au gel la viscosité souhaitée. Les sels peuvent être sous forme de sulfate, de chlorure ou de gluconate par exemple et en

5 quantité de 0,02 à 0,5 % plus particulièrement 0,04 à 0,25 % exprimée en métal. Il y a alors pontage des liaisons COOH des alginates qui les rend insolubles.

On comprend alors qu'il est possible d'ajuster la viscosité en amont en faisant varier le rapport bases fortes

10 sur acides aminés basiques.

Les gels résultants sont d'une viscosité très supérieure à la viscosité des alginates de sodium, potassium ou d'ammonium disponibles dans le commerce. Leurs comportements rhéologiques restent néanmoins ceux des liquides et ils ne

15 sont donc pas cassants. Les gels obtenus sont associés à d'autres composés pour réaliser les compositions cosmétiques selon l'invention de façon à faire profiter ces dernières des propriétés hydratantes des gels.

Les tableaux ci-après indiquent des compositions cosmétiques telles que démaquillant hydratant, gel hydratant ou émulsion hydratante qui comportent des adjuvants tels que parfum, conservateur, glycol, extraits biologiques ou extraits végétaux.

EXEMPLE 1 : Démaquillant hydratant

|    |   |            |
|----|---|------------|
| 25 | (Les pourcentages sont exprimés en poids) |            |
|    | Stéarate d'isopropyle                     | 5,00       |
|    | Huile de germe de maïs                    | 7,00       |
|    | Huile de vaseline fluide                  | 13,00      |
|    | B sitostérol                              | 0,50       |
| 30 | Acide béhénique                           | 1,30       |
|    | Monostéarate de glycérol                  | 1,20       |
|    | Lauryléther phosphate de sodium           | 0,40       |
|    | Cétyléther phosphate de sodium            | 0,75       |
|    | Butanediol-1,3                            | 3,00       |
| 35 | Conservateur                              | 0,40       |
|    | Eau distillée                             | qsp 100,00 |

## 5.

|    |   |            |
|----|---|------------|
|    | Acide alginique   | 1,80       |
|    | L lysine à 50% dans l'eau   | 1,45       |
|    | L citrulline  | 0,35       |
|    | Hydroxyde de potassium  | 0,05       |
| 5  |   |            |
|    | Sulfate de zinc ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )   | 0,4        |
|    | Eau distillée   | 19,6       |
|    | Parfum  | 0,15       |
| 10 | <u>EXEMPLE 2</u> :Gel hydratant   |            |
|    | (Les pourcentages sont exprimés en poids)   |            |
|    | Polyéthyléneglycol (30) nonylphényl éther   | 2,00       |
|    | Polyéthyléneglycol dodécyl éther  | 1,00       |
|    | $\alpha$ bisabolol  | 0,10       |
| 15 | Conservateur  | 0,40       |
|    | Butanediol-1,3  | 3,00       |
|    |   |            |
|    | Acide alginique   | 2,50       |
|    | L lysine à 50% dans l'eau   | 2,00       |
| 20 | L arginine  | 0,30       |
|    | Aminobutanol  | 0,20       |
|    | Eau distillée   | qsp 100,00 |
|    |   |            |
|    | Parfum  | 0,10       |
| 25 | Ce produit se présente sous la forme d'un gel transparent de pH à 5 à 5,5 qui s'étale facilement. Sa viscosité est 15 000 à 25 000 mPa.s. |            |
|    | <u>EXEMPLE 3</u> :Emulsion hydratante.  |            |
|    | Acide stéarique polyéthoxylé  | 2,50       |
| 30 | Pyrrolidonecarboxylate de sodium à 50%  | 1,00       |
|    | Glycérine   | 3,00       |
|    | Allantoïne  | 0,20       |
|    | Conservateur  | 0,40       |
|    | Acide phénylbenzimidazolesulfonique   | 1,00       |
| 35 | Diméthyléthanolamine  | 0,35       |
|    | Alcool cétylique  | 0,50       |

## 6.

|    |   |            |
|----|---|------------|
|    | Monostéarate de diéthylèneglycol                              | 1,50       |
|    | Monostéarate de glycérol                                      | 3,00       |
|    | B sitostérol  | 1,00       |
|    | Lactate de myristyle  | 2,00       |
| 5  | Vitamine F acide  | 0,20       |
|    | Huile de carthame   | 3,00       |
|    | Beurre de cacao   | 4,00       |
|    | Phénylméthylpolysiloxane                                      | 1,00       |
|    | Eau distillée   | qsp 100,00 |
| 10 | Acide alginique   | 2,00       |
|    | L lysine diluée à 50% dans l'eau                              | 1,45       |
|    | Diméthyléthanolamine  | 0,20       |
|    | Eau distillée   | 38,00      |
| 15 | Sulfate de magnésium ( $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ ) | 9,50       |
|    | Eau distillée   | 0,50       |
| 20 | Parfum  | 0,25       |

Cette émulsion blanche est de consistance crémeuse.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire susceptible de variantes et de modifications qui  
 25 apparaîtront à l'homme de l'art.



7.

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé de fabrication d'une composition cosmétique, caractérisé en ce que l'on neutralise en totalité ou en partie une dispersion d'acide alginique sous forme  
5 acide ou en partie sous forme de sels de cations monovalents, alginate de sodium, de potassium ou d'ammonium, par une solution de bases organiques faibles, de bases fortes, d'acides aminés basiques, dispersion neutralisée à laquelle on ajoute des sels de métaux divalents sous forme de sulfate, chlorate ou gluconate de magnésium, calcium ou zinc.  
10
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les acides aminés peuvent être choisis parmi l'arginine, la citrulline, la lysine, l'ornithine ou l'histidine.  
15
- 3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la quantité d'acides aminés est comprise entre 40 et 100% de la quantité théorique équivalente à l'acidité de l'acide alginique introduit.
- 4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé  
20 en ce que les bases organiques faibles du type alkanolamine sont choisies parmi les mono, di, triéthanolamine, mono, di, triisopropanolamine, NN diméthyléthanolamine, N méthyl-diéthanolamine, aminobutanol, trihydroxyméthylaminométhane, aminométhylpropanol, aminométhylpropanediol.
- 5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé  
25 en ce que la quantité de bases organiques faibles est comprise entre 10 et 100% et plus particulièrement 70% de la quantité théorique équivalente à l'acidité de l'acide alginique introduit.
- 6 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé  
30 en ce que la base forte est choisie parmi l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium ou l'ammoniaque.
- 7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la quantité de base forte est telle que le pH résultant est compris entre 5 et 6,8.  
35
- 8 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide alginique est présent dans la composition

## 8.

à raison de 0,5 à 10% en poids de la composition.

9 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait varier la viscosité du produit obtenu par variation du rapport bases fortes/acides aminés basiques.

5 10 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait varier la viscosité du produit obtenu par variation de la quantité de cations bivalents entre 0,02 et 5% exprimé en métal.

10 11 - Composition cosmétique obtenue selon le procédé, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'un sel complexe d'acide alginique et de métaux divalents, de cations monovalents, d'acides aminés, d'alkanolamines et d'adjuvants tels que parfum, conservateur, glycol, extraits biologiques ou extraits végétaux.

15 12 - Composition cosmétique selon la revendication 11, caractérisée en ce que les métaux divalents sont choisis parmi le magnésium, calcium ou le zinc.

20 13 - Composition cosmétique selon la revendication 11, caractérisée en ce que les cations monovalents sont choisis parmi le sodium, potassium ou ammonium.

14 - Composition cosmétique selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisée en ce que le pH final est compris entre 5 et 6,8.